PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-075521

(43)Date of publication of application: 14.03.2000

(51)Int.CI.

G03G 5/06

(21)Application number: 10-259138

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

31.08.1998

(72)Inventor: NAKADA KOICHI

TANAKA MASATO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, AND PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photoreceptor having sufficiently high sensitivity at a long wavelength region, which is capable of stably maintaining the potential at the time of repeated use, exhibits stable image characteristics independently of the temp. and the moisture in operating circumstances and hardly forms a transfer memory even when it is used in a reversal development system, by incorporating a specific compound as an electron-transporting material into a photosensitive layer.

SOLUTION: The photosensitive layer contains, as an electric charge generating material, one selected from chlorogallium-phthalocyanine compounds and hydroxygallium-phthalocyanine compounds and, as a charge-transporting layer, a compound of the formula, wherein X and Y are each a group of the formula -Z-Ar; n is 0 or 1; R1-R3 are each a halogen atom, an alkoxy group which may have substituents or the like; (p) and (r) are each an integer of 0-4; (q) is an integer of 0-5;

$$\begin{array}{c} X-0 \\ (Y-0) \\ & R_3 \end{array} \begin{array}{c} (R_1) \\ & R_4 \end{array} \begin{array}{c} R_5 \\ & R_4 \end{array}$$

R4 is H or an alkyl group which may have substituents; R5, R6 are each an alkyl group which may have substituents; Z is an alkylene group which may have substituents; Ar is an aryl group which may have substituents.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-75521 (P2000-75521A)

(43)公開日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

G03G 5/06

3 7 0 3 2 2

G 0 3 G 5/06

370

2H068

322

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 30 頁)

(21)出顧番号

特顧平10-259138

(71)出顧人 000001007

キヤノン株式会社

(22)出顧日

平成10年8月31日(1998.8.31)

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 中田 浩一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 田中 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 100081134

弁理士 狩野 有

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA37 BA22 BA39

FA13 FA14

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57)【要約】

【課題】長波長領域において十分な高感度を有する、繰り返し使用時の電位が安定に維持され、かつ温度や湿度の使用環境によらず安定した画像特性を示す、反転現像系でも転写メモリーが生じにくい、耐光性があり、フォトメモリーが生じにくい電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】導電性支持体上に感光層を設けてなる電子 写真感光体において、該感光層が電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物またはヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物を含有し、かつ電荷輸送物質として下記構造式の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

$$\bigcirc - H_{\bullet}C-0 - \bigcirc \qquad \qquad H \qquad \bigcirc$$

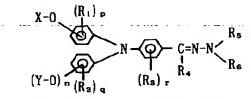
【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式

(1) で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式(1)

【化1】



式中、X及びYは一般式(2)または一般式(3)で示される基を表し、

nは0または1の整数を表す。R₁、R₂及びR₃はハ ロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基 を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいア リール基あるいは置換アミノ基を表し、p及びrは0~ 4の整数を表す。qはn=0のとき $0\sim5$ の整数を表 し、n=1のとき $0\sim4$ の整数を表す。 R_4 は水素原 子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有して もよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複素環 基を表し、Rs 及びRe は置換基を有してもよいアルキ ル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有 してもよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複 素環基を表し、Rs 及びRe は同一でも異なっていても よく、直接もしくは結合基を介して環を形成してもよ い。Zは置換基を有してもよいアルキレン基を表し、A rは置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を 有してもよい複素環基を示す。R7 は置換基を有しても よいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、 置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を有し 40 てもよい複素環基を表す。

【請求項2】前記一般式(1)で示される化合物において、一般式中のnが0である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記一般式(1)で示される化合物において、一般式中のnが0であり、かつX-O-が4-位(n原子の結合位置から見てパラ位)である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記クロロガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha o X$ 線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm$

2

0.2°が7.4°、16.6°、25.5°及び2 8.2°に強いピークを有する結晶型である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記クロロガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm$ 0.2°が8.7°~9.2°、17.5°、24.0°、27.4°及び28.7°に強いピークを有する結晶型である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン 化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0 . 2° が 6. 8° 及び 26. 2° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。...

【請求項7】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン 化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0 . 2° が 7. 4° 及び 28. 2° に強いピークを有する結晶型である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン 化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0 . 2° が 7. 5° 、 16. 3° 、 24. 9° 及び 26. 4° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン 化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0 2 ° が 6 9 ° 、 1 3 ° 、 1 6 5 ° 及び 2 6 7 ° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項10】 請求項1記載の電子写真感光体、及び 帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群よ り選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子 写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセ スカートリッジ。

【請求項11】 請求項1記載の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体並び に該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び 電子写真装置に関する。

0 [0002]

【従来の技術】電子写真法は米国特許第2297691 号明細書に示されるように画像露光の間に受けた照射量 に応じて電気抵抗が変化しかつ暗所では絶縁性の物質を コーティングした支持体よりなる光導電材料を用いる。 この光導電材料を用いた電子写真感光体に要求される基 本的な特性としては(1)暗所で適当な電位に帯電でき ること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、 (3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめうるこ と等が挙げられる。

50 【0003】従来より、電子写真感光体としてはセレ

ン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。しかし、これ等は前記(1)~(3)の条件は満足するが熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性等において必ずしも満足しうるものではない。例えば、セレンは結晶化すると感光体としての特性が劣化してしまう。また硫化カドミウムは耐湿性や耐久性、酸化亜鉛では平滑性、硬度や耐摩耗性に問題がある。更に無機感光体の多くは感光波長が限定されている。れている。例えば、セレンでの感光波長領域は青色領域であり、赤色領域には殆ど感度を有しない。

【0004】そこで、感光性を長波長領域に広げるために種々の方法が考案されているが、感光波長領域の選択には制約が多い。酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムを感光体として用いる場合にもそれ自体の感光波長領域は狭く、種々の増感剤の添加が必要である。これ等の無機感光体の持つ欠点を克服する目的で、近年、様々な有機光導電性化合物を主成分とする電子写真感光体の開発が盛んに行われている。例えば、米国特許第3837851号明細書にはトリアリルピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体、米国特許第3871882号明細書にはペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と3一プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層とからなる感光体等が既に公知である。

【0005】有機化合物を用いた電子写真感光体は電荷を発生する電荷発生物質とそれを輸送する電荷輸送物質とに分類した機能分離型電子写真感光体が可能であるが、このような機能分離型感光体は、電荷発生物質と電荷輸送物質の各々の材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作成できるという利点を有している。電荷発生物質としてビスアゾ顔料またはトリスアゾ顔料を用いた感光体として特開昭59-33445号公報、特開昭56-46237号公報及び特開昭60-111249号公報等が既に公知である。

【0006】更に、有機光導電性化合物を用いた感光体は、その化合物によって電子写真感光体の感光波長を自由に選択することが可能である。例えば、アゾ系の有機額料に関して言えば特開昭61-272754号公報及び特開昭56-167759号公報に示された物質は可視光領域で高感度を示すものが開示されており、また特開昭57-195767号公報及び特開昭61-228453号公報に示された物質は赤外領域にまで感度を有しているものもある。

【0007】これ等の材料のうち赤外領域に感度を有する材料は近年進歩の著しいレーザービームプリンター (以下LBPと略す)等に使用されてその需要頻度は高くなっている。

【0008】アゾ顔料とは別に、従来より赤外領域に感度を有するものとして特開昭50-38543号公報に示されるような銅フタロシアニン等のフタロシアニン化

合物が注目されていたが、特に近年赤外領域に高感度を有する材料として特開昭61-21705号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭64-17066号公報及び特開平3-128973号公報等に示される

オキシチタニウムフタロシアニン化合物等が注目を集め ている。

【0009】更に、本発明の電子写真感光体に用いられるクロロガリウムフタロシアニン化合物の先行技術としては、特開平1-221459号公報、特開平5-98181号公報、特開平5-194523号公報、特開平5-247361号公報、特開平6-73303号公報、特開平7-53891号公報及び特開平7-207171号公報等に開示されている。

【0010】また、本発明の電子写真感光体に用いられるヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物の先行技術としては特開平5-236007号公報、特開平5-279591号公報、特開平6-93203号公報、特開平6-279698号公報及び特開平7-53892号公報等の開示されている。

【0011】また、機能分離型感光体のもう一方の構成要素である電荷輸送物質に関しては、例えば特公昭52-4188号公報のピラゾリン化合物、特公昭55-42380号公報、特開昭54-150128号公報及び特開昭57-101844号公報のヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号公報及び特開昭61-123955号公報のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報及び特開昭58-198043号公報のスチルベン化合物等が知られている。

【0012】これ等電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせの例として、特開平5-55860号公報に示されるオキシチタニウムフタロシアニンと特定の構造を有するヒドラゾン系化合物の組み合わせ、特開平6-324502号公報に示されるヒドロキシガリウムフタロシアニンと特定の構造を有するトリアリールアミン系化合物の組み合わせ等がある。

【0013】このように特定の構造を有する電荷発生物質と特定の構造を有する電荷輸送物質を組み合わせることにより改善された特性を有する感光体も供給されているが、必ずしも赤外領域に高い感度を有するとは言えず、繰り返し使用時の電位安定性が悪かったり、帯電能が悪かったり、使用環境の変化による画像劣化が見られる。

【0014】また、LBP等の用途のためにデジタル化に対応した反転現像系を採用する装置の場合、一次帯電と転写が逆極性であり、転写の有無により帯電性が異なる、いわゆる転写メモリーが生じ、画像上に濃度むらとして非常に現れやすくなっている。

【0015】また、高感度化された電子写真感光体においては、外部からのもれ光等により明部と暗部の帯電性が異なる、いわゆるフォトメモリーが発生し、これも画

像上に濃度むらとして非常に現れやすくなっている。

【0016】以上のように、実際の使用上の問題となる点がいくつかあり、未だ、これ等の特性を高い次元で達成した感光体が供給されているとは言い難く、問題点や要求の全てをより高いレベルで満足する電子写真感光体が検討されている。

【0017】一般的に電子写真感光体においてはある特定の電荷発生物質に対して非常に有効な電荷輸送物質が、他の電荷発生物質に対して同程度に有効であるとは限らず、また逆に、ある特定の電荷輸送物質に非常に有効な電荷発生物質が他の電荷輸送物質に対して同程度有効であるとは限らない。すなわち、電荷の受け渡しをするこれ等の電荷発生物質と電荷輸送物質の間には必ずより好ましい組み合わせがある。

【0018】より好ましい組み合わせの電荷発生物質及び電荷輸送物質を用いると、残留電位や繰り返し使用時の電位安定性等の点でより優れた特性を有する電子写真感光体を得ることができる。更に、より好ましい組み合わせの電荷発生物質と電荷輸送物質を用いると、前述の転写メモリーやフォトメモリーも効率的に改善することができる。

【0019】しかしながら、電荷発生物質と電荷輸送物質の相性についての一般的な法則は見出されておらず、ある特定の電荷発生物質に最適な電荷輸送物質を予め予想することは現状では非常に困難である。

【0020】本発明者等は、種々の電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせについて実験的検討を数多く重ねた結果、電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を用い、電荷輸送物質として特定の構造を有するヒドラゾン系化合物を組み合わせた場合に、赤外領域に高い感度と耐久性を有し、様々な環境においても安定した画像を供給することができ、更に、転写メモリーやフォトメモリーをも改善する感光体ができることを見出し、本発明に到達したものである

【0021】本発明のクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物と本発明の特定の構造を有するヒドラゾン系化合物の組み合わせが好ましい理由は定かではないが、イオン化ポテンシャルの適合または電荷発生物質と電荷輸送物質とが混在する際の立体的重なりがよい等の理由で、電荷発生物質から電荷輸送物質への電荷の注入が良好に行われるため感度が良好で残留電位も小さく、繰り返し使用時の電位安定性にも優れ、転写メモリーやフォトメモリーも小さい特性を発現すると推定される。

[0022]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、

- (1) 長波長領域において十分な髙感度を有する、
- (2)繰り返し使用時の電位が安定に維持される、

(3) 温度や湿度の使用環境によらず安定した画像特性を示す、(4) 反転現像系でも転写メモリーが生じにくい、(5) 耐光性があり、フォトメモリーが生じにくい

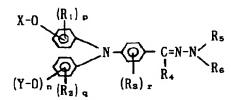
電子写真感光体を提供することである。また該電子写真 感光体を用いたプロセスカートリッジ並びに電子写真装 置を提供することである。

[0023]

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式(1)

【化2】



式中、X及びYは一般式(2)または一般式(3)で示される基を表し、

nは0または1の整数を表す。R₁、R₂及びR₃はハ ロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基 を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいア リール基あるいは置換アミノ基を表し、p及びrは0~ 4の整数を表す。 q はn = 0のとき $0 \sim 5$ の整数を表 し、n=1のとき0~4の整数を表す。 R_4 は水素原 子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有して もよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複素環 基を表し、Rs 及びRs は置換基を有してもよいアルキ ル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有 してもよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複 素環基を表し、Rs及びRsは同一でも異なっていても よく、直接もしくは結合基を介して環を形成してもよ い。Zは置換基を有してもよいアルキレン基を表し、A rは置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を 有してもよい複素環基を示す。 R7 は置換基を有しても よいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、 置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を有し てもよい複素環基を示す。

【0024】また、本発明は前記本発明の電子写真感光 体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段から なる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持 し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とす るプロセスカートリッジから構成される。

【0025】また、本発明は、前記本発明の電子写真感 光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を 有することを特徴とする電子写真装置から構成される。 【0026】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体は、感光層中に電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有する。これ等ガリウムフタロシアニン系化合物の中でも以下に示すようないくつかの結晶型を有するものが本発明のより好ましい特性を発揮する。

【0027】クロロガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm 0.2^{\circ}$ が7.4 $^{\circ}$ 、16.6 $^{\circ}$ 、25.5 $^{\circ}$ 及び28.2 $^{\circ}$ に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0028】クロロガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha on X$ 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm 0$. 2° が $8.7^{\circ}\sim 9.2^{\circ}$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0029】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm 0$. 2°が6.8°及び26.2°に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0030】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0$. 2°が7.4°及び28.2°に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0031】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm 0$. 2° が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0032】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm 0$. 2° が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0033】本発明の電子写真感光体は、電荷輸送物質として前記一般式(1)で示される特定のアリールアミンヒドラゾン系化合物を含有する。前記一般式(1)において、X及びYは前記一般式(2)または一般式

(3)で示される基であり、特に一般式(2)で示される基が好ましい。

【0034】また、一般式 (1) において、nは0または1の整数であり、n=0であることがより好ましい。 更に、一般式 (1) において、n=0であり、かつ、X-O-0で置換位置が4-0(n原子0で置換位置から見てパラ位)であることが更に好ましい。 8

【0035】一般式(1)中、R1、R2及びR3は、それぞれ塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プリピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジマンジルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基等のが表別であり、これ等は互いに同一でも異なっていてもよく、特に、水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基が好ましい。

【0036】上記アルキル基、アルコキシ基、アリール 基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸 基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原 子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキ シル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロ ポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、 ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチ ル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、 トリロキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ 基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、ス チリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジ メチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミ ノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジ アリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチル アミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ 基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリ ルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わ せた二置換アミノ基等が挙げられる。

【0037】p及びrは $0\sim4$ の整数であり、qは、n=0のとき $0\sim5$ の整数であり、n=1のとき $0\sim4$ の整数である。

【0038】R4は、水素原子、メチル基、エチル基、 プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、 アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニ ル基、フリル基、カリバゾリル基等の複素環基である。 これ等のアルキル基、アリール基、複素環基は置換基を 有していてもよく、置換基としては、塩素原子、臭素原 子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル 基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ 基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリ ール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基 等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ基等のア リールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ 基等のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビ ニル基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエ チルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミ

ノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が挙げられる。

【0039】R。及びR。は、それぞれメチル基、エチ ル基、プロピル基等のアルキル基、、ベンジル基、フェ ネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、 アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニ ル基、フリル基、カリバゾリル基等の複素環基である。 これ等のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素 環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、塩 素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチ ル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ 基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチ ル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、 フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロ キシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェ ネチルオキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ 基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、ス チリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジ メチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミ ノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジ アリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチル アミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ 基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリ ルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わ せた二置換アミノ基等が挙げられる。特にRs とRsの うち、少なくとも 1つが置換基を有していてもよいア リール基であることが好ましい。また、Rs とRs とは 直接もしくは結合基を介して連結していてもよい。結合 基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基 等のアルキレン基、-S-、-O-、-N-等のヘテロ 原子が挙げられ、特に一S一、一O一、一CH2ーが好 ましく、更には一S-が好ましい。

【0040】 Zは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基であり、特にメチレン基が好ましい。これ等のアルキレン基は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の低級アルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0041】Arは、フェニル基、ナフチル基。アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニル基、フリル基、カルバゾリル基等の複素環基であり、特にフェニル基が好ましい。これ等のアリール基及び複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル

10

基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、 ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基 等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェ ネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ 基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチ ルオキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、 フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、スチリ ル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジメチ ルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ 基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジア リールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルア ミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ 基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリ ルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わ せた二置換アミノ基等が挙げられる。

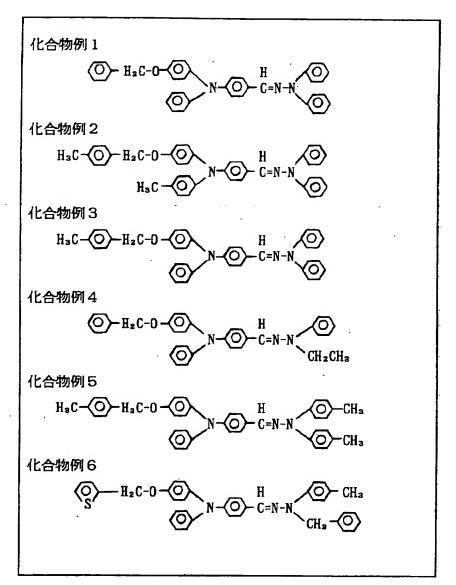
【0042】R7は、それぞれメチル基、エチル基、プ ロピル基等のアルキル基、、ベンジル基、フェネチル基 等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラ セニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニル基、フ リル基、カリバゾリル基等の複素環基であり、特にアル キル基が好ましい。これ等のアルキル基、アラルキル 基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよ く、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子 等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エ トキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ 基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル 基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル 基、フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ 基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリー ルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等 のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビニル 基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエチル アミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ 基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベ ンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアラルキ ルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基 等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記 のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が 挙げられる。

【0043】本発明における効果は上記の電荷発生物質 と電荷輸送物質を組み合わせて用いたときにだけ、選択 的に優れた効果を発現するものである。

【0044】次に一般式(1)で示される化合物の具体例を表1~11に挙げる。ただし、これ等の具体例に限定されるものではない。

[0045]

【表1】



【表2】

化合物例7

化合物例8

化合物例 9

化合物例10

化合物例11

$$\begin{array}{c}
\bigcirc \\
\bigcirc \\
\bigcirc \\
\bigcirc
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{H}_{2} \text{CH}_{2} \text{-} \bigcirc$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{2} \text{-} \bigcirc
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{2} \text{-} \bigcirc
\end{array}$$

【表3】

化合物例18

化合物例19

化合物例20

化合物例21

$$H_3CO - \bigcirc - H_2C-O - \bigcirc N - \bigcirc - C=N-N$$

化合物例22

$$C1 \longrightarrow H_2C-0 \longrightarrow N \longrightarrow C=N-N$$

$$C1 \longrightarrow C1 \longrightarrow C1$$

【表 5 】

【表6】

【表7】

【表8】

化合物例37

化合物例38

化合物例39

$$\bigcirc - \stackrel{0}{\bigcirc} - 0$$

$$\bigcirc 0$$

【表9】

【表10】

【表11】

【0046】本発明において用いられるクロロガリウム フタロシアニンの構造を下記一般式(4)として示す。 【化3】

$$(X_1) \text{ n} \qquad (X_2) \text{ m}$$

$$N \qquad N \qquad GaC1 \qquad N$$

$$(X_3) 1 \qquad (X_4) \text{ k}$$

式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はC 1 またはB r を表わし、n、m、1 及びk は0 \sim 4 の整数である。

【0047】また、本発明において用いられるヒドロキシガリウムフタロシアニンの構造を下記一般式 (5) として示す。

【化4】

式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はClまたはBrを表わし、n、m、1 及びkは0 \sim 4 の整数である。

【0048】次に、本発明において用いられる電荷発生 物質と電荷輸送物質の製造例を示す。ただしこれ等の例 に限定されるものではない。

【0049】クロロガリウムフタロシアニンの製造 製造例1

の一フタロニトリル72.6g、三塩化ガリウム25g、αークロロナフタレン375m1を窒素雰囲気下200℃で4時間反応させた。反応後、析出した生成物を130℃まで冷却してろ過した。得られた生成物をN,Nージメチルホルムアミドを用いて130℃で1時間分散洗浄し、ろ過する。メタノールでろ過器上洗浄した後、減圧下で乾燥してクロロガリウムフタロシアニン39.8gを得た。収率45%。得られたクロロガリウムフタロシアニンの元素分析の結果を示す。この結晶の赤外吸収スペクトル(ΚΒr錠剤法)を図1に、粉末X線回折図を図2に示す。

元素分析

計算值			実測値			
С	62.	22%	61.	88%		
H	2.	61%	2.	5 7 %		
N	18.	14%	18.	04%		
C I	5.	74%	6.	30%		

【0050】製造例2

次に、製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニ

32

ン30gを10mm ϕ のメノウボール100gと20mm ϕ のメノウボール200gと共にボールミルで24時間乾式ミリング処理を行った。次に、乾式ミリング処理後の結晶7gとベンジルアルコール280gを1mm ϕ のガラスビーズ420gと共にサンドミルでミリング処理を室温 $(22\mathbb{C})$ 下で20時間行った。この分散液から顔料をろ別し、メタノールで洗浄して減圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角2 θ ±0.2°が7.4°、16.6°、25.5°及び28.2°に強いピークを有する結晶型のクロロガリウムフタロシアニン6.3gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図3に示す。

【0051】製造例3

【0052】ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造製造例4

製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン35gを0℃に冷却した機硫酸1050gに徐々に加えて溶解させ、0℃下で30分間撹拌する。次いで氷水5250g中に撹拌しながらゆっくり滴下し再沈させた。再沈後ろ過し、得られた粉末をイオン交換水2500g中で分散洗浄し、再びろ過する。更に、得られた粉末を2%アンモニア水2500g中で分散洗浄して、更にイオン交換水で十分洗浄して得られた個体を減圧下で乾燥する。低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンを39g得た。収率97%。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンの元素分析値を示す。この結晶の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図5に、粉末X線回折図を図6に示す。

元素分析

	計算值	実例値
С	64.14%	63.51%
H	2.86%	2.34%
N	18.70%	18. 22%
C 1	_	0.62%

【0053】製造例5

次に、製造例4において得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7gとN,N-ジメチルホルムアミド210gを1mmφのガラスビーズ300gと共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で5時間行った。この分散液より顔料をろ別し、メタノールで洗浄して減

圧下で乾燥することにより、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるプラッグ角 $2\theta\pm0$. 2°が 7. 4°及び 28. 2°に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニン 6. 4gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図 7に示す。

【0054】製造例6

【0055】製造例7

【0056】本発明において用いるクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物は上記のようにして製造することができるが、これ等の製造例に限定されるものではない。

【0057】例示ヒドラゾン系化合物3の製造製造例8

一般式 (1) で示されるヒドラゾン系化合物は、下記一般式 (6) で示されるヒドラジン誘導体

一般式(6)

【化5】

式中、R₅ 及びR₆ は前記と同義と一般式 (7) で示されるトリフェニルアミン誘導体一般式 (7) 【化6】

$$\begin{array}{c|c} X-0 & \stackrel{(R_1)}{\longleftarrow} & \\ & & & \\ (Y-0) & \stackrel{(R_2)}{\longrightarrow} & \\ & & & \\ \end{array} \begin{array}{c} N- & \stackrel{C}{\longrightarrow} & \\ & & \\ (R_3) & & \\ \end{array}$$

式中、 R_1 、 R_2 R_3 、 R_4 、X、Y、n、p、q 及び r は前記と同義を用いて合成することができる。

【0058】300m1三ッロフラスコにエタノール5

34

0 m l、酢酸50 m l、1、1-ジフェニルヒドラジン (一般式 (6) でRs 及びRs がフェニル基で示される 化合物) 3.21g(0.0174mol)及び下記構 造式の化合物6.85g(0.0174mol) 【化7】

を加え室温で1時間反応し、水に注加した。次に、得られた固形分をろ過し、水洗を繰り返し固形分をろ別乾燥した。次に、メチルエチルケトン/エタノールより再結晶し黄色の結晶を3.21g得た。収率33%。

元素分析

	計算值	実測値
С	83.69%	83.61%
H	5. 94%	5.83%
N	7.51%	7,46%

【0059】本発明において用いられる他のヒドラゾン 系化合物も同様にして製造することができる。ただし、 これ等の製造例に限定されるものではない。

【0060】本発明の電子写真感光体の代表的な層構成としては、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する形態、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を積層する形態がある。 更に、導電性支持体、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層する形態と導電性支持体、電荷輸送層及び電荷発生層及び電荷発生層及び電荷発生層をこの順に積層する形態がある。

【0061】本発明の電子写真感光体において、電荷発生層は、十分な吸光度を得るためにできる限り多くの電荷発生物質を含有し、かつ、発生した電荷キャリヤーの飛程を短くするために薄膜層、 5μ m以下、好ましくは $0.01\sim1\mu$ mの薄膜層とすることが望ましい。

【0062】電荷発生層は電荷発生物質を適当なバイン ダーに分散させ、これを導電性支持体上に塗工すること により形成できる。

【0063】 塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては、広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリーNービニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールと芳香族ジカルボン酸の重縮合体)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリアをド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。電荷発生層中に含有される樹脂は80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。

【0064】これ等の樹脂を溶解する溶剤は、樹脂の種

類によって異なり、また電荷輸送層や下引き層を溶解しない種類から選択することが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロへキサン等のケトン類、N、Nージメチルホルムアミド、N、Nージメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロコホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロコエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等が用いられる。

【0065】 塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等の方法が採用できる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は30~200℃の範囲で5分間~2時間の範囲で静止または送風下で行う。

【0066】電荷輸送層は、電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリヤーを受け取ると共に、これ等の電荷キャリヤーを表面まで輸送する機能を有している。この際、電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていてもよく、また、その下に積層されていてもよい。電荷輸送層は一般式(1)で示される特定の構造を有するアリールアミンヒドラゾン系化合物を適当なバインダーと共に溶解し、これを塗布して形成できる。

【0067】バインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレンコポリマー、アクリロニトリルーブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴムカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光ずりではポリマー等が挙げられる。電荷輸送層は電荷キャリヤーを輸送できる限界があるので必要以上に膜厚を厚くすることはできないが、 $3\sim50\mu$ m、好ましくは8~ 30μ mである。塗工によって電荷輸送層を形成する際には、前記電荷発生層の形成に用いたと同様の適当な塗布方法を採用できる。

【0068】電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は導電性支持体上に設けられる。導電性支持体としては支持体自体が導電性を有するもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金等の金属や合金が用いられ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化イ

36

ンジウム、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着法によって塗膜形成された層を有するプラスチック、導電性粒子(例えばカーボンブラック、銀粒子等)を適当なバインダーと共にプラスチックや前記金属支持体の上に被覆した導電性支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した導電性支持体や導電性ポリマーを有するプラスチック等が用いられる。

【0069】導電性支持体と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能を有する下引き層を設けることができる。下引き層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレンーアクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウム等によって形成できる。下引き層の膜厚は0.1~5μm、好ましくは0.5~3μmである。

【0070】また、本発明の電子写真感光体は必要に応じて表面保護層を設けてもよい。

【0071】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版、ファクシミリ等の電子写真応用分野にも広く利用することができる。

【0072】次に、本発明のプロセスカートリッジ並びに電子写真装置について説明する。図10に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段(不図示)からの画像露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0073】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。像転写を受けた転写材7は感光体面から分離されて像定着手段8へ導入して像定着を受けることにより複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段(不図示)からの前露光光10により除電処理がされた後、繰り返回像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0074】本発明においては、上述の感光体1、一次 帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構 成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも1つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ11とすることができる。また、画像露光光4は、電子写真装置が複写機

やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過 光を用いる、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信 号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走 査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆 動等により照射される光である。

38

【0075】次に、実施例と比較例で用いた電荷発生物質について示す。

【0076】実施例で用いた電荷発生物質の結晶形 【表12】

実施例	実施例に用いた電荷発生物質の番号と結晶型					
餌料番号	クロロガリウムフタロシアニン及び ヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型 (CuKaのX線回折におけるクラック角 2.6 ± 0.2°)					
P-1	製造例2 で得られた7.4°、16.6°、25.5° 及び 28.2°に強いビークを有するクロロガリウムフタロシ アニン結晶					
P-2	製造例3 で得られた8.7°~9.2°、17.5°、24.0° 27.4°及び28.7°に強いピークを有するクロロガリウ ムフタロシアニン結晶					
P-3	製造例4 で得られた6.8° 及び 26.2° に強いビーク を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶					
P-4	製造例5 で得られた7.4° 及び 28.2° に強いビーク を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶					
P - 5	製造例6 で得られた7.5°、16.3°、24.9° 及び . 26.4°に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタ ロシアニン結晶					
P-6	製造例7 で得られた6.9 °、13.3 °、16.5 ° 及び 26.7° に強いビークを有するヒドロキシガリウムフタ ロシアニン結晶					

【0077】比較例で用いた電荷発生物質の結晶形

【表13】

比較例に用いた電荷発生物質の番号と種類						
顏料番号	料番号 フタロシアニン化合物の種類と結晶型					
Q-1	τ型無金属フタロシアニン					
Q-2	ε型銅フタロシアニン					
Q-3	β型オキシチタニウムフタロシアニン					
Q-4	CuKαのX線回折におけるフラック角 2θ± 0.2°の 9.6°と27.2°にピークを有するオキシチタニウム フタロシアニン					

【0078】実施例1

アルミ支持体上に 0. 42μmの塩化ビニル・無水マレ

イン酸・酢酸ビニル共重合体よりなる下引き層を形成した。次に、表12に示される顔料番号P-4の結晶型を

試料

感光体1

持つヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物4部とポリビニルブチラール(ブチラール化度65モル%、平均分子量35000)2部をシクロヘキサノン80部に添加し、ガラスビーズと共にサンドミルで4時間分散し、これに80部の酢酸エチルを加え希釈した分散液を下引き層上に乾燥後の膜厚が0.24μmとなるようにマイヤバーで塗布し、電荷発生層を形成した。

【0079】次に、電荷輸送物質として例示化合物1を4.5部とビスフェノールZ型ポリカーボネート(粘度平均分子量20000)5部をモノクロロベンゼン38部に溶解し、この液を電荷発生層上に乾燥後の膜厚が23μmとなるようにマイヤーバーで塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成(感光体1)した。

【0080】電荷発生物質として実施例1で用いた顔料番号P-4に代えて、顔料番号P-1の結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンを用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体(感光体2)を作成した。

【0081】比較例1

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に 代えて、表13に示される比較顔料番号Q-1を用いた 他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成(比 較感光体1)した。

【0082】比較例2

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に 代えて、表13に示される比較顔料番号Q-2を用いた 他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成(比 較感光体2)した。

【0083】比較例3

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に 代えて、表13に示される比較顔料番号Q-3を用いた 他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成(比 較感光体3)した。

【0084】比較例4

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に 代えて、表13に示される比較顔料番号Q-4の顔料を 用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作 成(比較感光体4)した。

【0085】感光体1及び2、比較感光体1~4の電子写真感光体をそれぞれレーザービームプリンター(商品名LBP-SX、キヤノン(株)製)の改造機のシリンダーに貼り付けて暗部電位が-700 Vになるように帯電設定をし、これに波長780 nmのレーザー光を照射して、-700 Vの電位を-200 Vまで下げるのに必要な光量を測定し感度とした。さらに 20μ J/c m²の光量を照射した場合の電位を残留電位 V r として測定した。結果を表14に示す。

[0086]

【表14】

初期	特性
感度(μ J/cm²)	残留電位Vr(-V)
0.25	7

 感光体2
 0.33
 2

 比較感光体1
 2.31
 89

 比較感光体2
 1.62
 66

 比較感光体3
 1.13
 70

 比較感光体4
 0.97
 54

40

【0087】次に、これ等6種類の電子写真感光体をレーザービームプリンター(前出)の改造機のシリンダーに貼り付けて装着し、湿度10%/気温15%0、湿度50%/気温18%、湿度80%/気温35%0の3環境において、画像テストを行った。条件は次の通りである。暗部電位:-700%、明部電位:-200%、転写電位:+700%、現像極性:負極性、プロセススピード:54mm/sec、現像バイアス:-450%、像露光スキャン方式:イメージスキャン、一次帯電前露光:6.501ux・secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行った。また、連続30000枚の通紙耐久を行って耐久後の暗部電位、明部電位の絶対値の変動量 ΔV d ΔV 1を測定した。

【0088】次に、以下のような条件で転写メモリーの 測定を行った。上記同様の装置を用い、転写電流OFF 時の一次帯電電位をVd1、転写電流ON時の一次帯電 電位をVd2として、転写メモリー(Vd1-Vd2) を測定した。

【0091】また、感光体1及び2はいずれの環境においても耐久後でも初期と同様の良好な画像が得られたが、比較感光体1、2、3及び4では、いずれの環境においても白地に地カブリを起こしており特に湿度80%/気温35℃において著しく、更に比較感光体4は特に良好ではない画像が得られた。また、比較感光体1、2、3及び4については、地カブリを除くために濃度調

節レバーにより調節したところ、黒字部分の濃度が不十

分となった。 【0·0 9 2】

【表15】

試料	3000枚後の電位変動		フォトス	転写だり- Vd1-Vd2	
	△ Vd(V)	△ V1 (V)	△ Vd(V)	△ V1 (V)	(V)
感光体 1	- 5	+ 5	5	1	8
感光体 2	-10		10	3	10
比較感光体1	-70	+35	62	38	68
比較感光体2	-80	+40	66	40	57
比較感光体3	-75	+45	87	55	52
比較感光体4	-60	+50	105	67	40

【0093】実施例3~25

表12に示した各種結晶型のガリウムフタロシアニン化合物と一般式(1)に示される前記例示の電荷輸送物質を用い、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成(感光体3~25)した。

【0094】これ等の感光体を実施例1と同様にしてレーザービームプリンター(前出)の改造機のシリンダーに貼り付けて暗部電位が-700Vになる用に帯電設定をし、これに波長780nmのレーザー光を照射して-700Vの電位を-200Vまで下げるのに必要な光量

 $E \Delta 500$ を測定し感度とした。更に、 $20 \mu J/cm^2$ の光量を照射した場合の電位を残留電位Vr として測定した。

42

【0095】また、これ等の感光体を暗部電位-700 V、明部電位-200Vになるように設定した後、連続 3000枚の通紙耐久を行って、初期と3000枚後の 暗部電位と明部電位の絶対値の変動量 ΔV d と ΔV 1を 測定した。結果を表16に示す。

【0096】 【表16】

実施例	電荷発生物質	電荷輸送 物質	ΕΔ500 (μJ/cm²)	V r (-V)	ΔV d (V)	ΔV 1 (V)
3	P-1	2	0.33	. 0	-10	+15
4	"	3	0.33	5	-10	+15
5	"	2 5	0.29	5	- 5	+ 5
6	"	37	0.31	5	-10	+10
7	P-2	5	0.42	10	- 5	+15
8	"	22	0.44	10	- 5	+15
9	"	47	0.45	10	-15	+15
10	P-3	4	0.42	10	-10	+10
11	"	29	0.48	15	-15	+15
12	"	35	0.44	10	-10	+10
13	P-4	3	0.23	5	- 5	+ 5
14	"	18	0.24	5	0	0
15	"	24	0.32	15	-10	+10
16	"	26	0.21	5	0	+ 5
17	"	41	0.25	5	- 5	+ 5
18	P-5	11	0.33	10	-15	0
19	"	1 7	0.36	10	- 5	0
20	"	32	0.32	10	-15	+ 5
21	n	39	0.45	15	-20	+15
22	P-6	6	0.37	10	-10	+10
23	"	13	0.39	10	- 5	+10
24	n	30	0.38	10	- 5	+15
25	"	46	0.41	15	~ 5	+10

【0097】更に、フォトメモリーと転写メモリーの測定を実施例1と同様にして行った。結果を表17に示す。

【0098】 【表17】

	電荷発生	電荷輸送	フォトン	メモリー	転写片1)-
実施例	物質	物質	△ Vd (V)	Δ V1 (V)	Vd1-Vd2 (V)
3	P - 1	2	8	3	1 2
4	"	3	12	5	13
5	"	2 5	1 1	5	10
6	"	37	9	4	10
7	P-2	5	10	4	17
8	"	2 2	9	3	20
9	"	47	8	4	2 1
10	P-3	4	10	5	19
11	- 11	29	15	8	18
1 2	11	3 5	1 1	7	17
13	P-4	3	4	0	8
14	"	18	2	1	8
15	"	24	1 5	7	6
16	"	26	6	2	9
17	"	41	3	3	10
18	P-5	11	8	4	15
19	"	17	9	5	14
20	"	32	7	5	13
2 1	"	39	18	9	17
22	P-6	6	6	4	19
23	"	13	8	5	20
2 4	n	30	12	6	17
2 5	"	46	1 1	5	2 1

【0099】比較例5~20

実施例3で用いた電荷発生物質に代えて、表13で示された各種フタロシアニン化合物を用い、後記表18に示すように電荷輸送物質と組み合わせた他は、実施例3と

同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体5~2

0) し、同様に評価した。結果を表18に示す。

[0100]

【表18】

比較例	電荷発生物質	電荷輸送 物質	E Δ500 (μ J/cm²)	V r (-V)	ΔV d (V)	ΔV 1 (V)
5	Q-1	2	2.82	85	-60	+60
6	"	22	2.76	75	-60	+65
7	"	27	2.93	80	-65	+60
8	"	37	2.89	70	-60	+70
9	Q-2	2	1.96	50	- 7 ⋅5	+35
10	"	22	1.82	5 5	-70	+30
11	"	27	1.80	55	-65	+30
12	"	37	1.78	50	-70	+20
13	Q-3	2	0.95	40	-90	+40
14	n	22	1.07	35	-95	+40
15	"	27	1.11	35	-100	+45
16	"	37	1.06	35	-90	+50
17	Q-4	2	0.71	30	-130	+60
18	"	22	0.68	30	-135	+40
19	n	27	0.80	35	-140	+55
20	"	37	0.77	30	-120	+45

【0101】更に、これ等比較感光体についてもフォトメモリーと転写メモリーの測定を実施例1と同様にして行った。結果を表19に示す。

[0102]

【表19】

比較例	電荷発生物質	電荷輸送物質	フォトス	メモリ ー	転写バリー Vd1-Vd2
ILEXPI	初興	193	△ Vd (V)	Δ V1 (V)	(V)
5	Q-1	2	67	3 2	6 2
6	"	2 2	61	30	67
7	"	27	65	28	45
8	"	37	70	25	43
9	Q-2	2	53	26	60
10	"	22	5 1	20	54
11	"	27	56	30	63
12	"	37	47	29	6 1
13	Q-3	. 2 .	9.2	48	60
14	"	22	82	43	63
15	, ,,	27	90	49	58
16	"	37	99	48	5 1
17	Q-4	2	111	55	43
18	ı,	2 2	95	53	49
19	"	27	123	69	40
20.	"	37	107	68	45
20.	"	5,	1 0 /		1 4 3

【0103】比較例21~26

H-2 【化9】

実施例1において、電荷輸送物質を下記構造式の化合物 $H-1\sim H-6$ に代えて用いた他は、実施例1と同様にして比較感光体21 \sim 26を作成し、同様に評価した。結果を表20に示す。

[0104] H-1

【化8】

H-3 【化10】

H-4

【化11】

H - 5

【化12】

H-6 【化13】

[0105]

【表20】

比較例 電荷発	生 電荷輸送	ΕΔ500	V r	ΔV d	ΔV 1
物質	物質	(μJ/cm²)	(-V)	(V)	(V)
21 P- 22 " 23 " 24 " 25 "	4 H-1 H-2 H-3 H-4 H-5 H-6	0.67 1.28 0.62 0.83 0.77 1.06	50 85 65 .70 70 80	-60 -70 -55 -60 -65 -75	+45 +50 +45 +40 +40 +35

【0106】更に、これ等比較感光体についてもフォトメモリーと転写メモリーの測定を実施例1と同様にして行った。結果を表21に示す。

【0107】 【表2.1】

比較例	電荷発生物質	電荷輸送物質	フォトメモリー		転写メモリー Vd1-Vd2
			△ Vd (V)	△ V1(V)	(V)
2 1	P-4	H-1	38	22	66
22	ı,	H-2	4 1	29	60
- 23	"	H-3	36	25	56
24	"	H-4	57	33	58
25	"	, H-5	60	30	60
26	"	H-6	48	22	6 1

【0108】表14~21の結果より明らかなように、本発明における電荷発生物質としてのクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物と電荷輸送物質として一般式(1)で示される特定の構造を有するアリールアミンヒドラゾン化合物を組み合わせた本発明の電子写真感光体は、高感度、低残留電位であり、繰り返し使用時における帯電能の低下や感度低下が極めて小さく、安定した特性を有しており、更に、転写メモリーやフォトメモリーが極めて小さく優れた特性を発現することが解る。

【0109】実施例26

厚さ 50μ mのアルミニウムシート支持体上に実施例1と同様に下引き層をバーコートにより形成し、この上に実施例1と同様の電荷輸送層を 18μ mの膜厚で形成した

【0110】次に、ビスフェノール2型ポリカーボネート6部をシクロヘキサン66部に溶解し、この溶液に表12に示す顔料番号P-4のヒドロキシガリウムフタロシアニン3.8部を混合し、サンドミルで1時間分散後、ビスフェノール2型ポリカーボネート5部と実施例1で用いた電荷輸送物質9.5部を溶解し、更にテトラヒドロフラン40部、ジクロロメタン40部を加えて希釈して分散塗料を得た。この塗料をスプレー塗布により、電荷輸送層上に塗布し乾燥して8μmの膜厚の電荷発生層を形成し、感光体26を作成した。

【0111】実施例27

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4

に代えて、表 12に示される顔料番号P-1の結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンを用いた他は、実施例 26 と同様にして電子写真感光体を作成(感光体 27)した。

【0112】比較例27

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-1を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体27)した。

【0113】比較例28

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4 に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-2を用い た他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成 (比較感光体28)した。

【0114】比較例29

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4の顔料に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-3の顔料を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体29)した。

【0115】比較例30

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4の顔料に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-4の顔料を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体30)した。

【0116】こうして作成した感光体26及び27、比較感光体27~30の電子写真感光体を静電試験装置 (商品名EPA-8100、川口電機(株)製)を用い

て評価した。評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が700Vとなるように設定し、次に、モノクロメータにより分光した800nmの単色光により露光して表面電位が200Vまで下がるときの光量を測定して感度とした。結果を表22に示す。

[0117]

【表22】

試料	感度(μJ/cm²)		
感光体26	0.40		
感光体27	0.49		
比較感光体27	5.66		
比較感光体28	4.37		
比較感光体29	2.01		
比較感光体30	1.83		

【0118】 実施例28

アルミ支持体上に、Nーメトキシメチル化6ナイロン樹脂(重量平均分子量45000) 4. 2部とアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂(重量平均分子量50000) 8. 8部をメタノール90部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し乾燥後の膜厚が0. 5μmの下引き層を形成した。

【0119】次に、電荷発生物質として表12に示す顔料番号P-4を12部、ポリビニルブチラール(ブチラール化率65%、重量平均分子量45000)10部とシクロヘキサノン200部をボールミルで24時間分散を行った。分散液を下引き層上にブレードコーティングにより塗布し、乾燥後の膜厚が 0.22μ mの電荷発生 30層を形成した。

【0120】次に、電荷輸送物質として例示化合物3を6部と例示化合物30を3.5部とビスフェノール2型ポリカーボネート(重量平均分子量40000)10部をモノクロロベンゼン70部に溶解し、この液を電荷発生層上にブレードコーティングにより塗布し、乾燥後の膜厚が20μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成(感光体28)した。

【0121】感光体28に-5KVのコロナ放電を行った。このときの表面電位(初期電位V0)を測定した。 更にこの感光体を1秒間暗所に放置したときの表面電位を測定した。感度は暗減衰した後の電位V1を1/6に 減衰するのに要する露光量(E1/6: μ J/c m^2)を測定することによって評価した。この際光源としてインジウム/ガリウム/アルミニウム/リンの四元系半導体レーザー(出力:5mW、発振波長680nm)を用いた。結果を示す。

V0: -700V, V1: -695V, E1/6:0. 34μ J/c m^2

【0122】次に、同上の半導体レーザーを備えた反転 50 24.9°及び26.4°に強いピークを有する結晶型

50

現像方式のレーザービームプリンター (前出)に感光体28を取り付けて、実際の画像形成テストを行った。条件は下記の通りとした。一次帯電の表面電位:-700 V、像露光の表面電位:-150 V転写電位+700 V、現像極性:負極性、プロセススピード:50 mm/sec、現像条件(現像バイアス):-450 V、像露光スキャン方式:イメージスキャン、一次帯電前露光:50 lux/secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行ったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。更に連続5000枚の画出しを行ったが、初期から5000枚まで安定したプリントが得られた。

[0123]

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、レーザーダイオードの発振波長のような長波長領域で高い感度と低残留電位を示し、繰り返し使用や環境の変動によらず、安定して優れた電位特性を示し、更に、転写メモリーやフォトメモリーが極めて小さく、かぶり等の画像欠陥のない良好な画質を与えるという顕著な効果を奏する。また、プロセスカートリッジ並びに電子写真装置においても同様に顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

【図2】製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図である。

【図3】製造例2で得られた $CuK\alpha oX$ 線回折におけるブラッグ角2 $\theta \pm 0$. 2°が7. 4°、16. 6°

、25.5°及び28.2°に強いピークを有する結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図4】製造例3で得られたCuKaoX線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm0$. 2° が 8. $7\sim9$. 2° 、 1 7. 5° 、 2 4. 0° 、 2 7. 4° 及び 2 8. 7° に強いピークを有する結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図5】製造例4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図 (KBr錠剤法)である。

【図 6 】製造例 4 で得られた $CuK\alpha$ の X 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm0$. 2° が 6. 8° 及び 26. 2° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンの X 線回折図である。

【図 7】 製造例 5 で得られた CuKaoX 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm0.2^{\circ}$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンの X 線回折図である。

【図8】製造例6で得られたCuKαのX線回折におけるプラッグ角2θ±0.2°が7.5°、16.3°、

51

を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図 9 】製造例 7 で得られた $CuK\alpha$ の X 線回折におけるブラッグ角 $2\theta\pm0$. 2° が 6. 9° 、 1 3. 3° 、 1 6. 5° 及び 2 6. 7° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンの X 線回折図である。

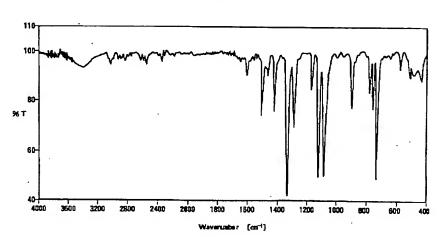
【図10】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

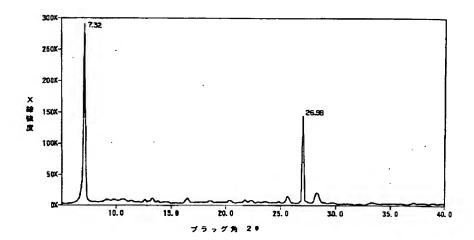
1 本発明の電子写真感光体

- 2 軸
- 3 一次带電手段
- 4 画像露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 レール

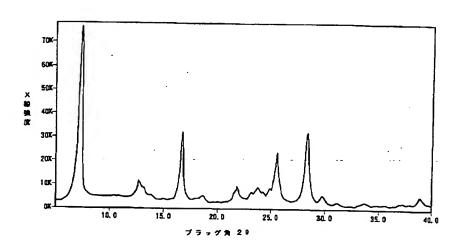
【図1】



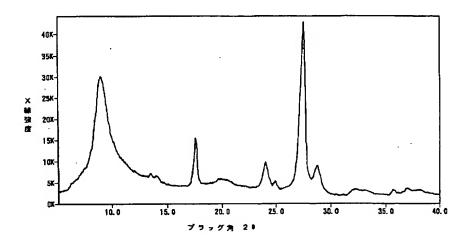
【図2】



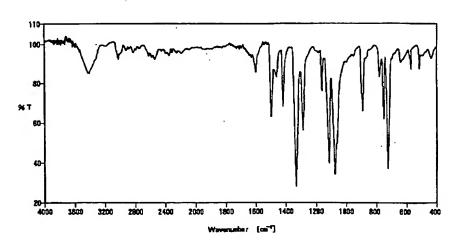




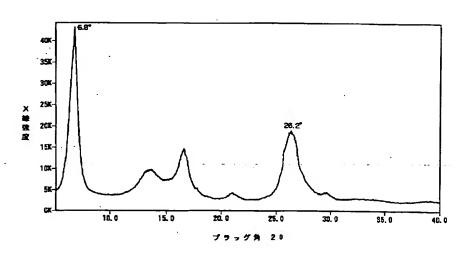
【図4】



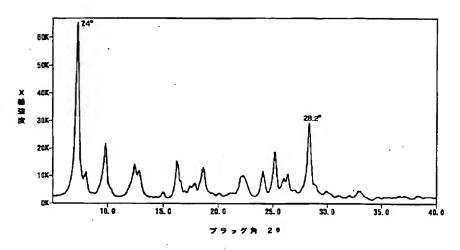
【図5】



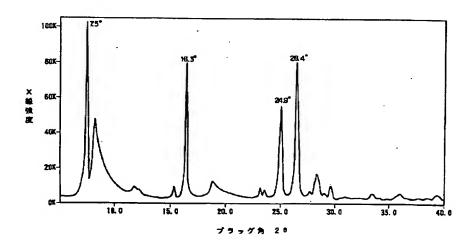
【図6】



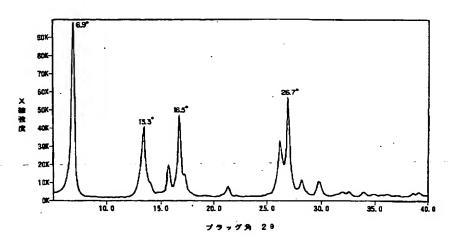
【図7】



【図8】







【図10】

